

**COATING MATERIAL**

Patent Number: JP60250069  
Publication date: 1985-12-10  
Inventor(s): NAITOU IORI; others: 02  
Applicant(s):: TOYO BOSEKI KK  
Requested Patent: ☐ JP60250069  
Application Number: JP19840107916 19840528  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D3/72  
EC Classification:  
Equivalents: JP1034468B, JP1753410C

**Abstract**

**PURPOSE:**To provide a coating material mainly consisting of a polyurethane resin obtained by copolymerization of a polyester diol and a polysiloxane compd. with a diisocyanate compd. and having a high surface resistivity at a high temp. and excellent resistance to blocking.  
**CONSTITUTION:**The coating material consists mainly of a polyurethane resin with a number-average M.W. of 8,000 or higher and a glass transition point of 50 deg.C or higher obtained by copolymerization of a mixt. (100:0.001-3 by weight) of (A) a polyester diol consisting mainly of an aromatic dicarboxylic acid and having a number-average M.W. of 500-10,000 and (B) a polysiloxane compd. having at least two OH groups in one molecule, with (C) an isocyanate compd. Dicarboxylic acid for (A) is, e.g., an aromatic dicarboxylic acid such as terephthalic or 2,6-naphthalenedicarboxylic acid. Preferred (C) are xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-250069

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 09 D 3/72識別記号 庁内整理番号  
6516-4J

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 コーティング剤

⑯ 特 願 昭59-107916

⑰ 出 願 昭59(1984)5月28日

⑱ 発 明 者 内 藤 伊 織 大津市堅田2-1番3-14号  
⑱ 発 明 者 戸 川 恵 一 郎 大津市堅田2丁目1番1号  
⑱ 発 明 者 水 村 裕 大津市桜野町2丁目13番10号  
⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

コーティング剤

## 2. 特許請求の範囲

芳香族ジカルボン酸を主体とする数平均分子量500~10000のポリエステルジオール(A)と1分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリシロキサン化合物(B)とを(A)/(B)=100/0.001~3(重量比)で、ジイソシアネート化合物(C)と共重合させた数平均分子量8000以上、ガラス転移点50℃以上のポリウレタン樹脂を主体とするコーティング剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高電界の印加により直接静電潜像をつくり、これにトナーを塗布し定着する所謂静電記録紙用に適したコーティング剤に関するものである。

(従来技術との関係)

従来より静電記録紙には誘電物質として、例えば特公昭45-9593号公報にみられるような塩

ビニル共重合体やポリエステル樹脂、アクリル系樹脂などが提案され、使用されてきた。しかしながらこのような誘電物質では、高湿度<sup>下</sup>での表面固有抵抗値が充分なものでなく、また耐ブロッキング性においても充分なものではなく、改良が求められていた。更に、最近になって特殊な無溶剤型のスタンプインキが使用されはじめ、押印したところが経時的ににじむという問題がでてきたため、その改良が強く求められてきた。

(発明の目的)

本発明者等はこうした事情に鑑み、高湿度下における表面固有抵抗値が高く、耐ブロッキング性に優れ、しかもスタンプインキのにじみ性が大幅に改良されたコーティング剤を得る目的で、種々鋭意研究を続けた結果、本発明に到達した。

(発明の構成)

すなわち本発明は芳香族ジカルボン酸を主体とする数平均分子量500~10000のポリエステルジオール(A)と1分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリシロキサン化合物(B)とを(A)

／(B)＝100／0.001～3（重量比）で、ジイソシアネート化合物(C)と共重合させた数平均分子量8000以上、ガラス転移点50℃以上のポリウレタン樹脂を主体とするコーティング剤である。

本発明で使用する芳香族ジカルボン酸を主体とする数平均分子量500～10000のポリエステルジオール(A)のジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸を挙げることができるが、特性を損わない範囲内でコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸あるいはp-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸を一部使用することができる。

グリコール成分としてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の

脂環族ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物等を挙げることができる。

本発明で使用する1分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリシロキサン化合物(B)としては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルラニルシロキサンあるいはポリジフェニルシロキサン、ポリジエチルシロキサンの骨格を有し、両末端に硅素原子に炭素数1～20のアルキル基、アリル基、アラルキル基を介してヒドロキシル基を有する化合物および硅素原子に炭素数1～20のオキシアルキル基、オキシアリル基、オキシアラルキル基を介してヒドロキシル基を有する化合物を挙げることができる。本発明の少なくとも2個のヒドロキシル基を有するポリシロキサン化合物として、2個のヒドロキシル基を有するものが好ましく、望ましい数平均分子量としては400～2000のものである。

本発明で使用するジイソシアネート化合物(C)としては、トルエンジイソシアネート、ジフェニ

ルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等公知のものを使用することができるが、望ましいものは、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートである。

本発明のポリエステルジオール(A)と1分子中に2個のヒドロキシル基を有するポリシロキサン化合物(B)との配合比は、重量比で(A)／(B)＝100／0.001～3の割合、望ましくは(A)／(B)＝100／0.05～1の割合であり、(A)100部に対して、(B)が0.001部未満の割合、耐ブロッキング性、スタンピングのにじみ性防止効果が充分なものではなく、逆に(A)100部に対して(B)が3部以上になると、コートへの筆記性、印刷性、スタンプの押印性が悪くなり、実用性のないものとなる。

本発明のコーティング剤として使用されるポリ

ウレタン樹脂は、数平均分子量8000以上、望ましくは12000以上、ガラス転移点50℃以上、望ましくは60℃であることが好ましい。数平均分子量が8000未満、あるいはガラス転移点が50℃未満の場合には、ブロッキング性が悪くなり、実用に供し得ない。

本発明のコーティング剤は芳香族ジカルボン酸を主体とするポリエステルジオール(A)と1分子中に2個のヒドロキシル基を有するポリシロキサン化合物(B)とジイソシアネート化合物(C)とを必須成分とするポリウレタン樹脂より成るが、これ以外に公知の技術より考えられる化合物を必要により一部使用することができる。例えばポリウレタン樹脂重合時に鎖延長剤として、分子量400以下のポリヒドロキシ化合物、あるいはアミノ化合物等を任意に選択し使用することができる。

本発明のコーティング剤は、主に有機溶剤に溶解して使用されるものであり、使用される溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系

溶剤、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤が主に使用され、更に上記溶剤と併用する形でトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤、あるいは、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物等を使用することができる。

本発明のコーティング剤は主に単独あるいは無機顔料、例えば酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、タルク、カオリン、アルミナ等を混入した後、使用されるが、必要により公知の樹脂、例えばポリエステル樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂等を混合して使用することができ、又公知の硬化剤、例えばポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、メラミン樹脂を使用することができる。

#### (発明の効果)

本発明は、電子写真用あるいはファクシミリ用の静電記録紙に塗布される誘電物質として優れた性質を有するコーティング剤に関するものである。

り、特に高湿度下における表面固有抵抗値が高く、耐ブロッキング性に優れ、しかもスタンブインキのにじみ性が大巾に改良されたコーティング剤に関するものである。

本発明のコーティング剤を $10^8 \sim 10^{11} \Omega / \text{cm}$ の体積抵抗を有する基紙の片面又は両面に塗布したものは、高湿度下でも高い表面固有抵抗値を有し、優れた耐ブロッキング性を有していた。しかもスタンブインキの耐にじみ性も大幅に改良されたものであった。

#### (実施例)

以下、実施例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。なお実施例中、単に部とあるのは重量部を示すものである。

#### 製造例 1

温度計、冷却管、攪拌機付2リットルフラスコ中に、ジメチルテレフタレート388部、ジメチルイソフタレート388部、エチレングリコール298部、ネオペンチルグリコール333部、テトラブチルチタ

ネート0.41部を加え、160～210℃、4時間エステル交換反応を行った。次に、徐々に系内を減圧していき、過剰のグリコール成分を溜出させ、1時間後、250℃、2.0mmHgとした。そして更に1～5mmHg、250℃で40分間重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂(A-1)を得た。

ポリエステル樹脂(A-1)をNMRを用いて組成分析を行ったところ、テレフタル酸50モル%、イソフタル酸50モル%、エチレングリコール52モル%、ネオペンチルグリコール48モル%であった。また高速液体クロマトグラフによる数平均分子量は2500、OH価44.0であった。

ポリエステル樹脂(A-1)と同様の方法によりポリエステル樹脂(A-2)～(A-4)を得た。樹脂の組成、数平均分子量OH価は表-1のとおりであった。

表-1

	成 分 (モル%)	ポリエステル樹脂			
		A-1	A-2	A-3	A-4*)
酸成分	テレフタル酸	50		55	40
	イソフタル酸	50	60		30
	無水フタル酸		40	45	
	セバシン酸				30
グリコール成分	エチレングリコール	52		38	50
	プロピレングリコール			62	
	ネオペンチルグリコール	48	70		50
	1,4-シクロヘキサジメタノール		30		
特性値	数平均分子量	2500	4200	1600	2200
	OH価(KOH/g)	44	26	69	50

\*) 比較ポリエステル樹脂

## 製造例 2

温度計、還流冷却管、攪拌機を具備した2ℓフラスコ中にポリエステル樹脂(A-1)300部、メチルエチルケトン150部、トルエン150部を入れ、70℃で1時間かけて溶解した。次に、信越化学製、ポリジメチルシロキサンジオール「X-22-160AS」(分子数=1000、OH価=110 K<sub>2</sub>Hg/g)0.6部を加えた後、キシリレンジイソシアネート21.7部を加え、70℃にて7時間反応させた後、メチルエチルケトン226部、トルエン226部、ジブチルチンジラウレート0.3部を加え、80℃にて5時間反応させた。得られたポリウレタン樹脂(B-1)は、液体クロマトグラフによる数平均分子量は24000、DSCによるガラス転移温度は70℃であった。

同様の方法にてポリウレタン樹脂(B-2)～(B-7)を作成した。その組成、特性値を表-2に示した。

表 - 2

	ポリウレタン樹脂						
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
ポリエステル樹脂 (A-1) (A-2) (A-3) (A-4)	300 300 300 300	300	300		300	300	300
ポリシロキサンジオール X-22-160AS (SF-3427*1)	0.6 0.3		1.5	0.6	0.6		15
ジイソシアネート キシリレンジイソシアネート イソホレンジイソシアネート ジフェニルメタンジイソシアネート	21.7 22.2 45.0			24.8	12.8	21.6	32.0
顔料延長剤 ネオペンチルグリコール		3.2					
溶媒 トルエン メチルエチルケトン 酢酸エチル	376 376 758		403 403	380 380	366 366	376 376	405 405
特性値 数平均分子量 ガラス転移点(℃)	24000 70	27000 88	18000 71	25000 8	6500 59	22000 70	19000 71

\*1) 比較ポリウレタン樹脂

\*1) SF-3427

東レシリコン(株)製

ポリジメチルシロキサンジオール

数平均分子量 1900 OH価 59

## 実施例 1

針葉樹クラフトバルブを主体としてつくられた60g/㎡の上質紙に、アルギン酸ソーダの10%水溶液をサイズプレスして体積抵抗10<sup>5</sup>Ω/㎡の基紙を形成した。その表面上にポリウレタン樹脂(B-1)中に炭酸カルシウム微粉末を固形分樹脂と同重量均一に分散した液をロールコーターにて10g/㎡塗布し、静電記録紙を作成した。20℃、65%湿度下、および40℃、90%湿度下での表面固有抵抗はそれぞれ1×10<sup>15</sup>Ω、7×10<sup>14</sup>Ωであり、10枚重ね合わせ、50kg/㎡圧力下でのブロッキングテストは、上記条件下でいずれも全くブロッキングは認められなかった。また静電潜像を乾式トナーを用いて記録したものを、セロテープを用いて剥離テストを行ったが、

トナーの記録紙からの剥離はほとんど認められなかった。

次にこの記録紙上にシャチハタ製Xスタンプブラック11を用いて押印し、室温下1週間静置しておいたが、押印部のにじみは認められなかった。

## 実施例 2～3

実施例1と同様の方法によりポリウレタン樹脂(B-2)～(B-3)について評価を実施した。その結果を表-3に示した。

## 比較例 1～4

実施例1と同様の方法によりポリウレタン樹脂(B-4)～(B-7)を用いて評価を実施した。その結果を表-3に示した。

表 - 3

	実 施 例			比 較 例			
	1	2	3	1	2	3	4
ポリウレタン樹脂	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
表面固有抵抗							
20℃ 65%(Ω)	$1 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{18}$	$2 \times 10^{18}$	$1 \times 10^{14}$	$8 \times 10^{14}$	$9 \times 10^{14}$	$15 \times 10^{18}$
40℃ 90%(Ω)	$7 \times 10^{14}$	$6 \times 10^{14}$	$15 \times 10^{18}$	$4 \times 10^{12}$	$2 \times 10^{14}$	$6 \times 10^{14}$	$1 \times 10^{18}$
耐ブロッキング性							
20℃ 65%	良好	良好	良好	不良	やや良好	良好	良好
40℃ 90%	良好	良好	良好	不良	不良	やや良好	良好
トナー定着性	良好	良好	良好	不良	良好	良好	不良
トナー密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
スタンプ押印性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良
・ にじみ性	良好	良好	良好	やや良好	やや良好	不良	—

表-3から明らかなように、本発明のコーティング剤は高温下でも高い表面固有抵抗値を有し、耐ブロッキング性、トナー定着性、トナー密着性ならびにスタンプ押印性、スタンプにじみ性に優れている。

特許出願人 東洋紡績株式会社

✓

## SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

Translation of P-2 (Japanese Laid-Open Publication No. 60-250069)

Japanese Laid-Open Publication Number: 60-250069

Japanese Laid-Open Publication Date: December 10, 1985

Title of the Invention COATING AGENT

Application Number: 59-107916

Filing Date: May 28, 1984

Inventors: Iori Naito, et al.

Patentee: Toyo Boseki Co., Ltd.

### Specification

#### 1. Title of the Invention

Coating agent

#### 2. Claims

A coating agent comprising as its main component a polyurethane resin obtained by copolymerization of a polyester diol (A) having a number average molecular weight of 500-10,000 mainly bearing an aromatic dicarboxylic acid and a polysiloxane compound (B) having at least 2 hydroxyl groups in 1 molecule under a condition of (A)/(B)=100/0.001-3 (weight ratio) and a diisocyanate compound (C), wherein the number average molecular weight is greater than or equal to 8,000 and a glass transition point is greater than or equal to 50°C.

#### 3. Detailed Description of the Invention

(Field of the Invention)

The present invention relates to a coating agent suitable for so-called "electrostatic recording paper", which directly creates an electrostatic latent image by an applica-

## SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

tion of a high electric field, and a toner is applied and fixed thereupon.

### (Relationship to the Prior Art)

Conventionally, for example, copolymers of vinyl chloride and vinyl acetate, polyester resin, and acrylic resin which are disclosed in the Japanese Patent Publication for Opposition No. 45-9593 have been proposed and used as a dielectric substance of an electrostatic recording paper. However, improvements have been desired because in such electrostatic substances, a surface resistivity under a high humidity, as well as a blocking resistance was not sufficient. A solventless stamp ink which has been in use recently, has a problem in that the stamped area bleeds over time. Therefore, an improvement has strongly been desired.

### (Object of the Invention)

Taking those problems into consideration, the present invention has been achieved by the present inventors who continuously conducted various studies with an object of obtaining a coating agent which has a high surface resistivity under a high humidity, an outstanding blocking resistance and moreover, an improved resistance against stamp ink bleeding.

### (Structure of the Invention)

Specifically, the present invention is a coating agent comprising as its main component a polyurethane resin obtained by copolymerization of a polyester diol (A) having a number average molecular weight of 500-10,000 mainly bearing an aromatic dicarboxylic acid and a polysiloxane compound (B) having at least 2 hydroxyl groups in 1 molecule under a condition of  $(A)/(B)=100/0.001-3$  (weight ratio) and a diisocyanate compound (C), wherein the number average molecular weight is greater than or equal to 8,000 and a glass transition point is greater than or equal to 50°C.



## SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

A dicarboxylic acid suitable for the polyester diol (A) having the number average molecular weight of 500-10,000 comprising as its main component an aromatic dicarboxylic acid used in the present invention can be an aromatic dicarboxylic acid such as terephthalic acid, isophthalic acid, orthophthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, 1,5-naphthalene dicarboxylic acid and 5-sodium sulfo isophthalic acid. However, as long as the advantageous features of the present invention are maintained, an aliphatic dicarboxylic acid such as succinic acid, adipic acid and azelaic acid, or oxycarboxylic acids such as p-oxy benzoic acid can also be partly used.

The glycol component may include an aliphatic diol such as ethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propane diol, 1,4-butane diol, neopentyl glycol, and 1,6-hexane diol, an alicyclic diol acid such as 1,4-cyclohexane dimethanol, and an adduct of bisphenol A and ethylene oxide or propylene oxide.

The polysiloxane compound (B) having at least 2 hydroxyl groups in 1 molecule, which is used in the present invention, may be any compound having a backbone of polydimethyl siloxane, polymethyl phenyl siloxane, polydiphenyl siloxane or polydiethyl siloxane, and having on both ends thereof a hydroxyl group via a silicon atom and via an alkyl group, an aryl group or an aralkyl group having a carbon number of 1-20, or any such compound having a hydroxyl group via a silicon atom and via an oxyalkyl group, an oxyaryl group or an oxyaralkyl group having a carbon number of 1-20. The polysiloxane compound having at least 2 hydroxyl groups according to the present invention preferably has 2 hydroxyl groups, and the desirable number average molecular weight is 400-2,000.

## SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

For the diisocyanate compound (C) used in the present invention, it is possible to use well-known compounds such as tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, naphthalene diisocyanate, xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenated diphenylmethane diisocyanate, hydrogenated xylylene diisocyanate, and hexamethylene diisocyanate, and preferably, xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate and hydrogenated xylylene diisocyanate.

The mixing ratio between the polyester diol (A) and the polysiloxane compound (B) having at least 2 hydroxyl groups in 1 molecule according to the present invention is  $(A)/(B)=100/0.001-3$  in weight ratio. A desirable ratio is  $(A)/(B)=100/0.05-1$ . When (B) is less than 0.001 part against (A)100 parts, the blocking resistance or the effect of preventing stamp ink bleeding is not sufficient. On the other hand, when (B) is greater than or equal to 3 parts against (A)100 parts, the coat will have a poor writability, printability and stampability and will not be practical.

For the polyurethane resin used as the coating agent according to the present invention, the number average molecular weight is preferably greater than or equal to 8,000, desirably greater than or equal to 12,000, and the glass transition point is preferably greater than or equal to 50°C, desirably 60°C. When the number average molecular weight is less than 8,000, or the glass transition point is less than 50°C, the blocking property is deteriorated, thereby it may not be practical.

The coating agent according to the present invention comprises a polyurethane resin which has essential components of the polyester diol (A) whose main component is the aromatic dicarboxylic acid, the polysiloxane compound (B) having at least 2 hydroxyl groups in 1 molecule, and the diisocyanate compound (C). However, besides these, it is pos-

## SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

sible to partly use compounds, which can be thought of based on the state of the art, if necessary. For example, it is possible to optionally use a polyhydroxy compound or an amino compound, or the like, whose number average molecular weight is less than or equal to 400, as chain extender in the polymerization of polyurethane resin.

The coating agent according to the present invention is mainly used as dissolved in organic solvents. Ketone solvents such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone and cyclohexanone, and ester solvents such as ethyl acetate, methyl acetate and butyl acetate are mainly used. Moreover, together with the above-described solvents, aromatic hydrocarbons such as toluene and xylene, and cellosolve solvents such as methyl cellosolve, ethyl cellosolve and butyl cellosolve, or cyclic ether compounds such as dioxane and tetrahydrofuran can be used.

The coating agent according to the present invention is mainly used alone, or in combination with an inorganic pigment (e.g. titanium oxide, calcium carbonate, silica, talc, kaolin and alumina) mixed therein. If necessary, it is possible to mix a known resin, such as a polyester resin, a vinyl chloride resin, an acrylic resin, a polyurethane resin or a cellulose type resin. It is also possible to use a known hardener such as a polyisocyanate compound, an epoxy resin and a melamine resin.

### (Effects of the Invention)

The present invention relates to a coating agent having an outstanding property as a dielectric substance which is applied to electrostatic recording paper such as facsimile paper or electrophotograph paper. In particular, it relates to a coating agent having a high surface resistivity value under a high humidity, an outstanding blocking resistance and a greatly improved stamp ink bleeding resistance.

## SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

A base paper having a volume resistivity of  $10^5$ - $10^{11}$   $\Omega/\text{cm}^3$ , with the coating agent according to the present invention being applied on one side or both sides thereof, had a high surface resistivity value under a high humidity, and an outstanding blocking resistance. Moreover, its stamp ink bleeding resistance was greatly improved.

### (Examples)

Hereinafter, examples of the present invention will be described in detail, however, the scope of the present invention is not limited thereto. In each of the examples, "parts by weight" is simply indicated as "parts".

#### Production example 1

In a 2-liter flask with a thermometer, a cooling tube and a stirrer, 388 parts of dimethyl terephthalate, 388 parts of dimethyl isophthalate, 298 parts of ethylene glycol, 333 parts of neopentyl glycol and 0.41 part of tetrabutyl titanate were added, and transesterification was conducted for 4 hours at 160-210°C. Next, the pressure inside the flask was gradually reduced so as to remove excessive glycol components, and after an hour, the flask was kept at 250°C and 20 mmHg. Additionally, a polycondensation reaction was conducted for 40 minutes at 250°C and 1-5 mmHg, and a polyester resin (A-1) was obtained.

A composition analysis of the polyester resin (A-1) using NMR showed: terephthalic acid 50 mol%; isophthalic acid 50 mol%; ethylene glycol 52 mol%; and neopentyl glycol 48 mol%. In addition, the number average molecular weight measured by a high-performance liquid chromatography was 2,500 and the OH value was 44.0.

In a method similar to that of the polyester resin (A-1), polyester resins (A-2)-(A-4) were obtained. The resins had

# SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

compositions, number average molecular weights and OH values as shown in Table-1.

Table-1

	Components (mole %)	Polyester resin			
		A-1	A-2	A-3	A-4
Acid components	terephthalic acid	50		55	40
	isophthalic acid	50	60		30
	phthalic anhydride		40	45	
	sebacic acid				30
Glycol components	ethylene glycol	52		38	50
	propylene glycol			62	
	neopentyl glycol	48	70		50
	1,4-cyclohexane dimethanol		30		
Characteristic values	number average molecular weight	2500	4200	1600	2200
	OH value (KOHmg/g)	44	26	69	50

\*) comparative polyester resin

## Production example 2

In a 2-liter flask with a thermometer, a reflux cooling tube and a stirrer, 300 parts of polyester resin (A-1), 150 parts of methyl ethyl ketone and 150 parts of toluene were charged and dissolved taking 1 hour at 70°C. Next, after 0.6 part of polydimethyl siloxane diol "X-22-160AS" (molecular-ity=1,000, OH value=110 KOHmg/g, manufactured by Shinetsu Kagaku) were added, 21.7 parts of xylylene diisocyanate were added and reacted for 7 hours at 70°C. Thereafter, 226 parts of methyl ethyl ketone, 226 parts of toluene and 0.3 part of dibutyltin dilaurate were added, and reacted for 5 hours at 80°C. The number average molecular weight by the high-performance liquid chromatography of the obtained polyurethane resin (B-1) was 24,000, and the glass transition temperature by DSC was 70°C.

In a similar method, polyurethane resins (B-2)-(B-7) were created. The compositions and the characteristic values are shown in Table-2.

# SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

Table-2

		Polyurethane resins						
		B-1	B-2	B-3	B-4 *)	B-5 *)	B-6 *)	B-7 *)
Polyester resin								
	(A-1)	300				300	300	300
	(A-2)		300					
	(A-3)			300				
	(A-4)				300			
Polysiloxane diol								
	X-22-160AS	0.5		1.5	0.6	0.6		15
	SF-3427*1)		0.3					
Diisocyanate								
	Xylylene diisocyanate	21.7			24.6	12.8	21.6	
	Isophorone diisocyanate		22.2					
	Diphenylmethane diisocyanate			45.0				32.0
Extension agents								
	Neopentyl glycol			3.2				
Solvents								
	Toluene	376		403	380	366	376	405
	Methyl ethyl ketone	376		403	380	366	376	405
	Ethyl acetate		765					
Charac- teristic values	Number average molecular weight	24000	27000	15000	25000	6500	22000	19000
	Glass transition point (°C)	70	68	71	8	59	70	71

\*) comparative polyurethane resin

\*1) SF-3427 (polydimethyl siloxane diol, number average molecular weight 1,900, OH value 59, manufactured by Toray Silicon Co., Ltd.)

## Example 1

On a free sheet of 60 g/m<sup>2</sup>, which was made mainly from a conifer kraft pulp, a base paper of 10<sup>5</sup> Ω/cm<sup>3</sup> volume resistivity was formed by size pressing the 10% aqueous solution of alginic acid soda. 10 g/m<sup>2</sup> of a liquid obtained by uniformly dispersing the same weight of a micro powder of calcium carbonate and a solid resin in the polyurethane resin (B-1) was applied on the surface of the base paper using a roll coater, thereby producing electrostatic recording paper.

The surface resistivities under humidity of 65% at 20°C and under humidity of 90% at 40°C were 1x10<sup>15</sup> Ω and 7x10<sup>14</sup> Ω, respectively. Under the above-described conditions, a blocking test, in which 10 sheets of electrostatic recording paper were piled together and subjected to a pressure of

## SHUSAKU YAMAMOTO

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

50 kg/cm<sup>2</sup>, showed no blocking at all. Moreover, a peeling test was conducted using a scotch tape on a paper on which an electrostatic latent image was recorded using a dry toner. Peeling from the recording paper of the toner was hardly found.

Next, on this recording paper, "X stamper black 11" (manufactured by Shachihata) was stamped and left standing at room temperature for a week. Bleeding was not found in the stamped area.

### Examples 2-3

In a method similar to that of Example 1, polyurethane resins (B-2)-(B-3) were evaluated. The results are shown in Table-3.

### Comparative examples 1-4

In a method similar to that of Example 1, polyurethane resins (B-4)-(B-7) were evaluated. The results are shown in Table-3.

Table-3

	Examples			Comparative examples			
	1	2	3	1	2	3	4
Polyurethane resin	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
Surface resistivity							
20°C 65%(Ω)	1x10 <sup>16</sup>	1x10 <sup>15</sup>	2x10 <sup>15</sup>	1x10 <sup>14</sup>	8x10 <sup>14</sup>	9x10 <sup>14</sup>	15x10 <sup>15</sup>
40°C 90%(Ω)	7x10 <sup>14</sup>	6x10 <sup>14</sup>	15x10 <sup>15</sup>	4x10 <sup>12</sup>	2x10 <sup>14</sup>	6x10 <sup>14</sup>	1x10 <sup>16</sup>
Blocking resistance							
20°C 65%	good	good	good	poor	fair	good	good
40°C 90%	good	good	good	poor	poor	fair	good
Toner fixing	good	good	good	poor	good	good	poor
Toner contact	good	good	good	good	good	good	poor
Stamping	good	good	good	good	good	good	poor
Stamp bleeding resistance	good	good	good	fair	fair	poor	-

As evident from Table-3, the coating agent according to the present invention has a high surface resistivity value even under a high humidity, and a high blocking resistance, toner

**SHUSAKU YAMAMOTO**

Re: Validity Searches for U.S. Patent No. 5,066,720

fixing property, toner contact property, stamping property  
and stamp bleeding resistance.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**